



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 197 31 698 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 197 31 698.0
㉔ Anmeldetag: 23. 7. 97
㉕ Offenlegungstag: 28. 1. 99

㉙ Int. Cl.⁶:
B 28 C 5/00
C 04 B 14/36
C 09 D 17/00
// (C08J 3/20, C08L 95:00)

DE 197 31 698 A 1

㉙ Anmelder:
Chemische Werke Brockhues AG, 65396 Walluf, DE

㉚ Vertreter:
Maiwald GmbH, 80335 München

㉛ Erfinder:
Veit, Adolf M., Dr., 65187 Wiesbaden, DE; Zoch,
Heinz F., Dr., 65396 Walluf, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ㉜ Verfahren zur Einfärbung von Baustoffen und Asphalt
㉝ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Einfärbung von Baustoffen und Asphalt durch Pigmentgranulate, wobei verschiedene Preß- und Aufbaugranulate eingesetzt werden.

DE 197 31 698 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft Verfahren zur Einfärbung von Baustoffen und Asphalt durch Pigmentgranulate. Spezieller betrifft die Erfindung solche Verfahren zur Einfärbung von Beton durch Pigmentgranulate, die anorganische Pigmente wie Eisenoxidpigmente enthalten.

Zur Einfärbung von Baustoffen wie zum Beispiel Beton werden gegenwärtig überwiegend anorganische Pigmente, insbesondere auf der Basis verschiedener Eisenoxide eingesetzt. Granulate haben gegenüber Pulvern und Pasten sehr erhebliche Vorteile, insbesondere bei der Handhabung, aber auch bei der Vermeidung von Staub und dergleichen.

Aus der DE-A1 29 08 202 ist es bekannt, wasserhaltige Kohlenstoffpräparate (mit 30% bis 80% Wasser) als Perlgranulate zum Färben in der Zementindustrie einzusetzen. Diese Technik ist für andere Pigmente nicht verwendbar, und Granulate mit solchen Wassergehalten sind grundsätzlich nachteilig.

Aus der DE-A1 29 40 156 ist es bekannt, Pigmente zusammen mit Bindemitteln durch Sprühgranulation zu granulieren. Die so erzeugten Pigmentgranulate finden Einsatz für die Herstellung von Farbtinten, die Färbung von Kunststoffen, Lacken und dergleichen. Ein Bezug zur Einfärbung von Baustoffen, Asphalt und dergleichen besteht nicht.

Aus der EP-A2 0 191 278 sind Farbgranulate mit über 5 Gew.-% bis zu 50 Gew.-% Wasser bekannt. Gemäß dieser technischen Lehre sind Granulate mit geringeren Wassergehalten für Baustoffe nicht brauchbar.

In der DE-A1 36 19 363 sind zum erstenmal für die Färbung von Baustoffen brauchbare Pigmentgranulate beschrieben worden, die andere Pigmente als Kohlenstoff umfassen können. Nach diesem Stand der Technik werden Mikrogranulate aus solchen Pigmenten durch Vermischung mit Bindemitteln und nachfolgende Sprühtrocknung erzeugt. Bei den Bindemitteln handelt es sich im wesentlichen um organische Bindemittel, wie zum Beispiel Ligninsulfonat. Diese Granulate haben kommerziellen Erfolg.

In der DE-A1 39 18 694 sind Mikrogranulate ohne organische Bindemittel vorgeschlagen worden. Hier werden als Bindemittel anorganische Verbindungen, insbesondere Oxide und/oder Hydroxide und entsprechende Hydrate verwendet. Solche Produkte sind in der Praxis oft nicht unproblematisch und führen zu unvollständiger Dispergierung beim Einarbeiten in Beton und dergleichen.

Die EP-A1 0 567 882 beschreibt Aufbau-, Kompaktierungs- und Sprühgranulate mit Bindemitteln wie insbesondere Maschinenöl, Wachs, Paraffin und dergleichen, die zum Färben von Asphalt dienen sollen. Zusätzlich zu den Bindemitteln sollen Stoffe wie Ligninsulfonat, Melasse, Stärke und dergleichen eingesetzt werden können. Stoffe wie Ligninsulfonat lassen sich alleine, gemäß dieser Offenbarung, als Bindemittel nicht verwenden.

Aus der EP-A1 0 650 939 ist es bekannt, Eisenoxidpigmente mit Bindemitteln unter Vermeidung von wesentlichen Preßdrücken zu kompaktieren, wobei Linienkräfte von 15 kN/cm nicht überschritten und Dichten zwischen 0,5 g/cm³ und 3 g/cm³ eingestellt werden sollen. Diese leicht kompaktierten Pulverprodukte werden dann zu Keimen und Pulver geschrotet, und es schließt sich eine Aufbaugranulierung herkömmlicher Art an. Der Kompaktierungsschritt scheint nach den experimentellen Angaben in dieser Veröffentlichung keinen wesentlichen Einfluß zu haben; es handelt sich grundsätzlich um eine herkömmliche Aufbaugranulierung. Als Bindemittel werden anorganische oder organische Stoffe, hauptsächlich Öle und dergleichen eingesetzt.

Aus der EP-A1 0 657 511 ist es bekannt, Pigmentgranulate mit Laktose als Bindemittel durch Sprühtrocknung bei

Restfeuchten unterhalb von 2,5 Gew.-% herzustellen.

Wegen der erheblichen Vorteile, im Vergleich mit Pulvern, Pasten und dergleichen, werden Granulate seit Jahrzehnten industriell in größtem Umfang verwendet. Auch für die Verarbeitung von Pigmenten ist die Granulierung seit langem durchgesetzt.

Jedoch lassen sich Erfahrungen, die mit Pigmentgranulaten in anderen Gebieten gemacht werden, auf das Färben von Baustoffen, Asphalt und dergleichen nicht einfach übertragen. In der Praxis erweisen sich Granulate, die theoretisch fast perfekt geeignet sein sollten, oft als unzureichend, weil sie nicht alle erforderlichen Eigenschaften miteinander kombinieren.

So wird zwar oft eine gute Festigkeit des Granulates erreicht, was dessen Zerstörung bei Verpackung und Transport entgegenwirkt und die Staubbildung zurückhält; dadurch kann aber auf der anderen Seite die Dispergierbarkeit beeinträchtigt werden, und es kommt nicht zu der gewünschten homogenen Färbung und der benötigten Farbstärkeentwicklung.

Granulate mit sehr guten Farbstärken und leichter Dispergierbarkeit sind andererseits oft zu weich und zerfallen bereits vor der Einarbeitung in den Baustoff bzw. Asphalt, was zu vermehrter Staubbildung, zu Rückständen in den Verpackungen, zu verringerter Fließfähigkeit und entsprechend häufigen Fehldosierungen führen kann.

Von den grundsätzlich bekannten Verfahren, Preßgranulation einerseits und Aufbaugranulation andererseits, haben sich daher bisher nur Aufbaugranulate praktisch durchsetzen können. Es sind bisher keine praktisch verwendbaren Preßgranulate bekannt geworden.

Von den vielfältigen Möglichkeiten der Aufbaugranulation hat sich in der Praxis die Sprühgranulation durchgesetzt, während zum Beispiel die theoretisch völlig vergleichbare Wirbelbettgranulation bislang keine brauchbaren Granulate hergegeben hat.

In jüngster Zeit sind Vorschläge bekannt geworden, auf Granulate ganz zu verzichten und statt dessen beschichtete Pulver zu verwenden. Als Beispiel sei die WO 97/20892 genannt. Es bleibt abzuwarten, ob sich auf diese Weise breite Teilchengrößenverteilungen durch Verklumpungen usw. vermeiden lassen und ob sich solche beschichteten Pulver verwenden lassen, ohne die Staubprobleme zu erzeugen, wie sie für den Stand der Technik vor Einführung der Pigmentgranulate typisch waren.

Es ist eine wesentliche Aufgabe der Erfindung, vor diesem Hintergrund alternative Verfahren der eingangs genannten Art vorzuschlagen, die die genannten Nachteile wenigstens teilweise überwinden.

Zur Lösung dieser Aufgabe dienen die in den unabhängigen Ansprüchen definierten Merkmale.

Vorteilhafte Ausgestaltungen sind in Unteransprüchen beschrieben.

Ein erster wesentlicher Aspekt der Erfindung beschäftigt sich mit der Herstellung von Preßgranulaten, die sich für die erfindungsgemäßen Verfahren eignen.

Gemäß der schon genannten EP 0 650 939 wird das Gemisch aus Pigment und Bindemittel leicht kompaktiert, dann aber sofort wieder pulverisiert, worauf sich eine bekannte Aufbaugranulierung mit einem herkömmlichen Tellergranulator anschließt. In dieser Vorveröffentlichung wird hervorgehoben, daß es entscheidend ist, die Kompaktierung bei geringstmöglichen Drücken durchzuführen, weil sonst zu sehr verfestigte, nicht mehr ausreichend auflösbare Granulate entstehen. Dies ist auch tatsächlich der Fall, wenn man gemäß der Lehre der EP 0 650 939 Öle, Wachse und dergleichen als Bindemittel verwendet. Dies führt tatsächlich schon bei geringen Kompaktionsdrücken zu sehr harten

Granulaten mit unzureichender Dispergierung im Baustoff.

Gemäß einem wesentlichen Aspekt der Erfindung wird zur Einfärbung von Baustoffen und Asphalt ein Pigmentgranulat verwendet, das tatsächlich ein Preßgranulat ist. Dieses Granulat umfaßt wenigstens ein pulveriges Pigment, insbesondere ein Eisenoxidpigment, sowie wenigstens ein Netzmittel, Bindemittel und/oder Sprengmittel, mit dem das Pigmentpulver vermischt wird. Die Mischung wird dann einem Kompaktierschritt bei Linienkräften (wie in EP 0 650 939 definiert und beschrieben) von mehr als 15 kN/cm unterworfen, vorzugsweise durch die Anwendung eines konventionellen Preßgranulativverfahrens.

Entsprechende Verfahren sind im Stand der Technik beschrieben, und geeignete Einrichtungen sind im Handel erhältlich. Der Kompaktierschritt bzw. Preßschritt läßt sich auch mit dem in der EP 0 650 939 genannten Gerät durchführen, sofern der Preßdruck entsprechend hoch eingestellt wird.

Die entstehenden Schülpen werden zerkleinert, vorzugsweise durch Schroten auf einem Siebgranulator. Ähnlich wie im genannten Stand der Technik wird diese Schrotung so durchgreifend durchgeführt, daß die Schülpen in kleine Granulate keime bzw. Pulver zerlegt werden. Das Zerkleinerungsprodukt kann dann aufgranuliert werden, insbesondere durch Nachrollen auf einem Drehteller, anderenfalls auch in einer Drehtrommel, wie im Stand der Technik bekannt. So entsteht ein Aufbaugranulat, das dann zum Einfärben des Baustoffes bzw. Asphalts mit diesem vermischt wird.

Das Netzmittel bzw. Bindemittel bzw. Sprengmittel für dieses Granulat wird so gewählt, daß das Aufbaugranulat mit der gewünschten Dispergierung zerfällt. Insbesondere eignen sich wasserlösliche Netz- und Bindemittel, wie insbesondere Ligninsulfonat und dergleichen; es eignen sich weiterhin Bindemittel mit Sprengwirkung bzw. echte Sprengmittel. Hierbei handelt es sich meist um stark hydrophile Polymere mit einem entsprechend großen Absorptionsvermögen für Wasser, beispielsweise bestimmte Zellulosederivate, Dextrane, quervernetztes Polyvinylpyrrolidon und dergleichen. Statt dessen oder zusätzlich können Hydrophilierungsmittel eingesetzt werden, wie beispielsweise PEG-Fettsäureester und dergleichen. Auch bestimmte anorganische Bestandteile wie unter der Einwirkung von Wasser gasbildend reaktive Systeme können verwendet werden.

Hingegen wird man Trockenbindemittel wie Laktose, Zucker und dergleichen weniger bevorzugt verwenden.

Die Wahl des Netzmittels, Bindemittels und/oder Sprengmittels erfolgt so, daß das Preßgranulat ausreichend schnell und ausreichend vollständig aufgelöst wird. Hier spielen auch die Art des Pigmentpulvers, der Preßdruck und die Nachbehandlung eine Rolle, so daß man das jeweils geeignete Gemisch durch entsprechende einfache Versuche festlegen wird.

In einer anderen bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird für das Einfärben von Baustoffen und Asphalt ein Pigmentgranulat verwendet, das neben wenigstens einem pulverförmigen Pigment wiederum wenigstens ein Netzmittel, Bindemittel und/oder Sprengmittel enthält, wobei auch diese wie vorstehend schon definiert gewählt werden. Pigmentpulver und Netz-, Binde- bzw. Sprengmittel werden gründlich vermischt, und die Mischung wird dann einem Kompaktier- oder Preßschritt unterworfen. In dieser Alternative der Erfindung kann dieser Verfahrensschritt von einer leichten Kompaktierung, mit geringfügigsten Linienkräften, bis zu einer echten Verpressung bei Linienkräften deutlich oberhalb von 15 kN/cm erfolgen. Die so erhaltenen Schülpen werden unter teilweiser Zerkleinerung granuliert, insbesondere durch Schroten auf einem Siebgranulator unter Aufbau eines Granulates. Die verbleibenden Feianteile werden

abgetrennt; das so erhaltene Granulat kann unmittelbar mit den Baustoffen vermischt werden.

In einer anderen Ausführungsform dieses Aspektes der Erfindung wird zur Einfärbung von Baustoffen und Asphalt ein Pigmentgranulat verwendet, das aus einem Pigmentpulver und wenigstens einem Netzmittel, Bindemittel und/oder Sprengmittel dadurch erhalten wird, daß die entsprechende Pulvermischung durch Strangpressen und nachfolgendes Zerteilen pelletisiert wird. Die Pellets werden dann als fertiges Pigmentgranulat mit den Baustoffen vermischt.

Vorzugsweise wird für das Strangpressen ein Mehrstoffextruder verwendet, und um Abrieb beim Abfüllen, Transport und dergleichen zu vermeiden, werden die so erhaltenen Pellets vorzugsweise mittels eines Rundungsaggregates abgerundet.

Besonders eignet sich für die Herstellung solcher Stranggranulate die Verarbeitung in einer Ringmatrizenpresse, die einen variablen Schlupf zwischen Ringmatrize und Riffelscheibe aufweist. So können zylinderförmige Stränge gepreßt werden, die dann in der üblichen Weise zerkleinert und anschließend im Rundungsaggregat zu kugelförmigen Granulaten gerundet werden können.

Statt ebener Matrizen läßt sich beim Strangpressen auch eine Lochwalzeneinrichtung einsetzen, wobei die Preß-Pellets durch Abstreifung an der Innenseite der Walze anfallen. Auch bei solchen, zunächst länglichen Pellets läßt sich durch Nachbearbeitung im Rundungsaggregat ein kugelförmiges Granulat erzeugen, das praktisch abriebfrei weiterbehandelt werden kann.

Gemäß einem anderen Aspekt der Erfindung werden Baustoffe und Asphalt mit Pigmentgranulat eingefärbt, die aus geeigneten pulverigen Pigmenten, wiederum insbesondere Eisenoxidpigmenten, und wenigstens einem Trennmittel erhalten werden. Das Trennmittel kann anorganisch oder organisch sein; es kann sich beispielsweise um feinstverteiltes Siliciumdioxid ("Aerosil"), oder auch um ein organisches Trennmittel wie beispielsweise Talkum handeln. Vorzugsweise wird man keine hydrophoben Trennmittel verwenden. Pigmentpulver und Trennmittel werden gemäß diesem Aspekt der Erfindung vermischt und brikettiert. Die so erhaltenen Pigmentbriketts können unmittelbar mit den Baustoffen vermischt werden.

Alternativ kann zum Einfärben ein Produkt verwendet werden, das aus pulverigem Pigment und einem Netzmittel, Bindemittel und/oder Sprengmittel der vorstehend schon genannten Art durch Vermischen und Brikettieren erhalten wird.

Bei beiden vorstehenden Ausführungsformen wird man die Größe der Briketts so bemessen, daß Zerfallzeiten und Dispersion zum Anwendungszweck passend eingestellt sind. Man wird also insbesondere kleine und nicht zu kompakte Briketts verwenden, also beim Brikettierschritt den Druck möglichst klein halten.

Ähnlich den hier genannten Brikettierverfahren lassen sich geeignete gepreßte Produkte durch Tablettieren herstellen, wobei entsprechende Trenn-, Netz-, Binde- und/oder Sprengmittel eingesetzt werden.

Geht man grundsätzlich von der Preßgranulation zur Aufbaugranulation über, gelangt man zu einem anderen Aspekt der Erfindung. Diesem zufolge werden Baustoffe und Asphalt mit Pigmentgranulaten eingefärbt, die wiederum aus einem Pigmentpulver, insbesondere einem anorganischen Pigment wie etwa einem Eisenoxidpigment, und einem Netzmittel, Bindemittel, Sprengmittel und/oder Trennmittel erhalten werden. Diese werden gemäß diesem Aspekt der Erfindung jedoch mit einer Flüssigkeit zu einem fließfähigen Zwischenprodukt verarbeitet. Bei der Flüssigkeit kann es sich um Wasser oder ein organisches Lösungsmittel

handeln. Die Konsistenz des fließfähigen Zwischenproduktes wird vorzugsweise pastös eingestellt.

Das Zwischenprodukt wird dann verkleinert und in Form feiner Tröpfchen getrocknet, beispielsweise durch Kontakt- 5
heizung. Die so erhaltenen Partikel können unmittelbar zum Vermischen mit den Baustoffen eingesetzt werden.

Bei allen vorgenannten Ausführungsformen der Erfindung können, erfindungsgemäß, die Handhabung, die Einarbeitung in den Baustoff bzw. Asphalt, die Dispergiereigenschaften, die Farbdichte und dergleichen vorteilhaft weiter 10
dadurch beeinflußt werden, daß das Granulat, vor der Vermischung mit den Baustoffen, oberflächlich behandelt wird. Insbesondere kann das Granulat mit einem Trennmittel und/oder einem Netzmittel beschichtet werden. Man wird diese Mittel so wählen, daß sie nicht zu Verklumpungen und Verbackungen des Granulats in der Verpackung führen, also nicht etwa allzu sehr hygroskopisch sind. Andererseits ist eine benetzungsfördernde Wirkung erwünscht. 15

Die erfindungsgemäßen Granulate können, soweit es sich nicht um Briketts, Tabletten oder ähnliche Sonderformen handelt, hinsichtlich der Granulen-Größe den bekannten Produkten entsprechen. Der Wassergehalt der Granulate wird vorzugsweise unter 5 Gew.-%, insbesondere unter 3 Gew.-% liegen. Solche Wassergehalte lassen sich produktionsseitig ohne weiteres einstellen. 25

Die Verwendung der Granulate, beim Vermischen mit den Baustoffen bzw. dem Asphalt, entspricht den bekannten und üblichen Vorgehensweisen.

Patentansprüche

30

1. Verfahren zur Einfärbung von Baustoffen und Asphalt durch Pigmentgranulate, **dadurch gekennzeichnet**, daß Pigmentpulver mit wenigstens einem Netzmittel, Bindemittel und/oder Sprengmittel ver- 35
mischt wird, diese Mischung einem Kompaktierschritt bei Linienkräften von mehr als 15 kN/cm unterworfen wird, die dabei entstehenden Schülpen zerkleinert werden und das Zerkleinerungsprodukt durch Aufbaugranulierung vollständig aufgranuliert und mit den Baustoffen vermischt wird. 40

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Zerkleinerung durch Schroten der Schülpen auf einem Siebgranulator erfolgt, wobei die Schülpen in Keime und Pulver zerlegt werden. 45

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Aufbaugranulierung durch Nachrollen auf einem Drehteller oder in einer Drehtrommel erfolgt.

4. Verfahren zur Einfärbung von Baustoffen und Asphalt durch Pigmentgranulate, dadurch gekennzeichnet, daß Pigmentpulver mit wenigstens einem Netzmittel, Bindemittel und/oder Sprengmittel ver- 50
mischt wird, diese Mischung einem Kompaktierschritt unterworfen wird, die dabei entstehenden Schülpen granuliert und nach Abtrennung der Feianteile mit den Baustoffen vermischt werden. 55

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Granulierung durch Schroten der Schülpen auf einem Siebgranulator erfolgt. 60

6. Verfahren zur Einfärbung von Baustoffen oder Asphalt durch Pigmentgranulate, dadurch gekennzeichnet, daß Pigmentpulver mit wenigstens einem Netzmittel, Bindemittel und/oder Sprengmittel ver- 65
mischt wird, die Mischung durch Strangpressen und Teilen pelletisiert wird und die Pellets mit den Baustoffen vermischt werden.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet,

net, daß die Mischung in einem Mehrstoffextruder verarbeitet wird.

8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Pellets auf einem Rundungsaggregat gerundet werden.

9. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß Pigmentpulver mit wenigstens einem Netzmittel, Bindemittel und/oder Sprengmittel vermischt wird, diese Mischung in einer Ringmatritzenpresse, die einen variablen Schlupf zwischen Ringmatritze und Riffelscheibe aufweist, zu zylinderförmigen Strängen verpreßt wird, wobei die Stränge nachfolgend zerkleinert und das Zerkleinerungsprodukt in einem Rundungsaggregat zu kugelförmigen Granulaten gerundet und mit den Baustoffen vermischt wird.

10. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß zur Strangformung eine ebene Matritze oder eine Lochwalze verwendet wird, wobei die durch die Walzenlöcher geformten Pellets im Walzeninneren abgestreift werden.

11. Verfahren zur Einfärbung von Baustoffen und Asphalt durch Pigmentgranulate, dadurch gekennzeichnet, daß Pigmentpulver mit wenigstens einem Trennmittel vermischt und brikettiert, und die Briketts mit den Baustoffen vermischt werden.

12. Verfahren zur Einfärbung von Baustoffen und Asphalt durch Pigmentgranulate, dadurch gekennzeichnet, daß Pigmentpulver mit wenigstens einem Netzmittel, Bindemittel und/oder Sprengmittel vermischt und brikettiert, und die Briketts mit den Baustoffen vermischt werden.

13. Verfahren zur Einfärbung von Baustoffen und Asphalt durch Pigmentgranulate, dadurch gekennzeichnet, daß Pigmentpulver mit wenigstens einem Netzmittel, Bindemittel, Sprengmittel und/oder Trennmittel und einer Flüssigkeit zu einer fließfähigen Masse verarbeitet werden, wobei insbesondere eine pastöse Konsistenz eingestellt wird, und die Masse anschließend in Form feiner Tröpfchen, insbesondere durch Kontaktheizung, getrocknet und mit den Baustoffen vermischt wird.

14. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Granulat vor der Vermischung mit den Baustoffen mit einem Trennmittel und/oder einem Netzmittel beschichtet wird.

15. Pigmentgranulat, -brikett oder -tablette, erzeugbar nach einem der Ansprüche 1 bis 14.

16. Pigmenterzeugnis nach Anspruch 15, mit einem Wassergehalt von weniger als 5 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 3 Gew.-%.